

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-39602

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)2月20日  
 B 01 D 13/00 B-8014-4D  
 13/04 G-8314-4D  
 C 08 J 9/00 CES A-8517-4F  
 9/26 1 0 2 8517-4F  
 // B 29 C 55/04 7446-4F  
 B 29 K 23:00  
 105:04

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ポリエチレン微多孔膜及びその製造方法

⑯ 特 願 昭61-182722

⑰ 出 願 昭61(1986)8月5日

⑱ 発 明 者 河 野 公 一 埼玉県朝霞市三原3丁目29番10-404号  
 ⑱ 発 明 者 長 島 る み 埼玉県入間郡大井町亀久保771番地の26  
 ⑱ 発 明 者 岡 本 健 吉 神奈川県横浜市瀬谷区阿久和田3700番地61  
 ⑱ 発 明 者 沢 田 修 一 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目4番6号  
 ⑲ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

微多孔膜及びその製造方法に関する。

## 従来の技術

## 1. 発明の名称

ポリエチレン微多孔膜及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレンからなり微細な貫通孔を有する多孔性膜であつて、 $100 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上の純水透過速度と50%以上の $\gamma$ -グロブリンに対する阻止率を有するポリエチレン微多孔膜。
- (2) 重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレン溶液からゲル状物を成形し、該ゲル状成形物中の溶媒量を80重量%を超える95重量%以下の範囲とし、次いで120℃以下の温度で一軸方向に2倍以上かつ面積倍率10倍以上に延伸した後、残存溶媒を除去することを特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、超高分子量ポリエチレンからなる

コロイド状物質や微粒子の分散媒からの分離等に用いる限外濾過膜や精密濾過膜としては種々の膜が知られている。このうちポリオレフィンからなる膜は、蛋白質溶液等の濾過において、ポリアクリルニトリルやポリステレン等からなる膜に比べて、フアウリング(分散物の膜面への付着、吸着層の形成、微細孔の目詰り等)による透過速度の低下が小さく、又洗浄回復性も良いことが知られている。しかし、ポリオレフィンからなる多孔膜の純水透過度は、一般に他の高分子膜に比べて低く、この純水透過速度を高めるには、空隙率を高めるかあるいは膜厚を薄くする必要がある。

ポリオレフィン多孔膜の製造方法としては、例えばポリオレフィンに孔形成剤をマイクロ分散させた後にこれを抽出する方法、ポリオレフィン相を溶媒でマイクロ相分離する方法、共凝固体がマイクロ分散しているポリオレフィン成形体に

延伸等の歪を与えることにより異種固体間を界面破壊し空孔を生じさせる方法、又高密度ポリエチレンを溶融紡糸し特定の温度条件で延伸する多孔ポリエチレン中空糸（特開昭57-42919号公報）、超高分子量ポリエチレンシートを特定温度範囲で圧延しながら引取る方法（特開昭59-215833号公報）等が提案されている。

しかしながら、超高分子量のポリオレフィンを用いないものでは、膜の耐久性の点で高空孔率化及び薄膜化には限界があつた。一方、超高分子量のポリオレフィンを用いる従来のものは、蛋白質溶液等の濾過における膜の孔径としては十分ではなかつた。

一方、超高分子量ポリエチレンのゲル状シートを延伸したポリエチレン微多孔膜およびその製造方法（特開昭60-242035号公報）も既に提案している。しかし、この膜は極薄かつ高強度で高い空隙率と微細孔を有するものの、蛋白質溶液等の限外濾過においては、強度や通

した後、残存溶媒を除去することを特徴とするポリエチレン微多孔膜の製造方法を要旨とする。

本発明において用いられるポリエチレンは、超高分子量の結晶性ポリエチレンであつて、エチレンの単独重合体またはエチレンと10モル%以下の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であつてもよいが、重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上であることが必要で、特に $1 \times 10^6$ 以上のものが好ましい。重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満のポリエチレンでは、本発明の方法においても極薄で高強度の微多孔膜が得られない。

本発明のポリエチレン微多孔膜は、上記のような超高分子量ポリエチレンを用いて高度に配向した極薄かつ高強度で貫通孔を有するものである。この膜の厚さは通常 $50 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \mu\text{m}$ 以下で、細孔の孔径は $0.3 \mu\text{m}$ 以下の極めて小さいものである。このような極薄で高強度、かつ高い空隙率と微細孔を有するため、 $100 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上の純水透過速度と50%以上の $\gamma$ -グロブリンに対する阻止率を有す

水性を損うことなくより細孔を有するものへの改良が望まれていた。

#### 発明が解決しようとする問題点

本発明は、上記のような問題点を解消するためになされたもので、超高分子量のポリエチレンからなり、通水性に優れかつ蛋白質溶液等の分離に適した微細孔径を有するポリエチレン微多孔膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は、(1)重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレンからなり微細な貫通孔を有する多孔性膜であつて、 $100 \text{ L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ 以上の純水透過速度と50%以上の $\gamma$ -グロブリン阻止率を有するポリエチレン微多孔膜、及び(2)重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレン溶液からゲル状成形物を成形し、該ゲル状成形物中の溶媒量を80重量%を超える95重量%以下の範囲とし、次いで $120^\circ\text{C}$ 以下の温度で、一軸方向に2倍以上かつ面積倍率10倍以上に延伸

る。このような特性により、種々の細菌、ウイルス等の超微粒子を完全に除去できるだけでなく、分子量数万から数10万の分子状物を効率良く分画することができる。例えば、血液成分の濾過、卵白蛋白質オボアルブミン、コンアルブミン、オボムコイド等の濃縮、食品用酵素 $\alpha$ -アミラーゼ、 $\beta$ -アミラーゼ、ペクチナーゼ、カタラーゼ等の分離、精製及び濃縮、医薬品用水中のバイロジエンの除去、塗料溶液中の顔料、樹脂等の除去及び溶剤の回収、無機工業薬品コロイドシリカの濃縮、繊維工業におけるポリビニルアルコールの回収、広葉樹材溶解用サルファイトパルプ排液中のキシロース液の精製、排水処理における含油廃水の処理、電着塗液排液中の塗料の回収等に有効である。

次に、本発明のポリエチレン微多孔膜の製造方法について説明する。

本発明において原料となるポリエチレン溶液は、上記の重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリエチレンを溶媒中で加熱溶解して調製する。こ

の溶媒としては、該ポリエチレンを十分に溶解できるものであれば特に限定されない。例えば、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、デカリン、パラフィン油などの脂肪族または環式の炭化水素あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられるが、残留溶媒量が安定なゲル状成形物を得るためにはパラフィン油のような不揮発性の溶媒が好ましい。加熱溶解は、該ポリエチレンが溶媒中で完全に溶解する温度で攪拌しながら行う。その温度は使用される溶媒により異なるが一般には140～250℃の範囲である。また、ポリエチレン溶液の濃度は1～10重量%が好ましく、より好ましくは1～5重量%である。ポリエチレン溶液の濃度が1重量%未満では、冷却ゲル化して得られるゲル状成形物が溶媒で高度に膨潤されるため変形し易く取扱いに支障をきたす。一方、10重量%以上では均一な溶液の調製が難しくなる。なお、加熱溶解にあたってはポリエチレンの酸化劣化を防止するために酸化防止剤を添加する

どのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類などがあげられる。これらの溶剤はポリエチレンの溶解に用いた溶媒により適宜選択し、単独もしくは混合して用いられる。

又、ゲル状成形物の脱溶媒は、ゲル状成形物中に含まれる溶媒量が80重量%を超える95重量%以下の範囲となるように行うことが必要で、更に好ましくは80重量%を超える90重量%以下の範囲である。ゲル成形物中の溶媒量が80重量%以下では、延伸成形物中に形成される微細孔の孔径が本発明の目的とするところの微細粒子の通過、特に蛋白質等の高分子物質の分離、精製、濃縮等に要求されるものより大きくなり好ましくない。一方、95重量%を超えると、延伸にともなう多量の溶媒の滲み出し等で扱い上に問題がある。

なお、ゲル状成形物中に含む溶媒の除去は、ゲル状成形物に対する易揮発性溶剤の接触量、

ことが好ましい。

次に、このポリエチレン加熱溶液を適宜選択されたダイスからシート状に押出し、あるいは支持体上に流延し、又は中空糸に紡糸し、水浴、空気浴、溶剤などでゲル化温度以下、好ましくは15～25℃の温度に少くとも50℃/分の速度で冷却してゲル状化する。ゲル状成形物の厚さは通常0.1～5mm程度に成形される。このゲル状成形物は、ポリエチレン溶解時の溶媒で高度に膨潤されたもので脱溶媒処理が必要である。

脱溶媒処理は、ゲル状成形物を易揮発性溶剤に浸漬し抽出して乾燥する方法、圧搾する方法、加熱する方法またはこれらの組合せによる方法などがあげられるが、ゲル状成形物の構造を著しく変化させることなく溶媒を除去できる易揮発性溶剤による抽出除去が好ましい。この易揮発性溶剤としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、などの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭化水素、三フッ化エタンな

時間あるいはゲル状成形物の圧搾圧力等によつて調節することができる。

また、ゲル状成形物の易揮発性溶剤による脱溶媒処理では、ゲル状成形物中に置換された易揮発性溶剤の蒸発に伴ないゲル状成形物が3軸方向への収縮やたわみを生ずるために、これを防止し、均一で高倍率の延伸を可能とする平滑で二軸（縦、横）方向に収縮の小さい原反を得るため、ゲル状成形物を厚さ方向に選択的に収縮させることが好ましい。ゲル状成形物の厚さ方向への選択的な収縮は、例えばゲル状成形物を平滑な支持体へ密着、2軸方向からの把持あるいは多孔質板で挟む等の状態で易揮発性溶剤を蒸発させる方法等があげられる。

延伸は、脱溶媒処理されたゲル状成形物の原反を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによつて所定の倍率で2軸延伸する。2軸延伸は、同時または逐次のどちらであつてもよいが、形成される微細孔の孔径分布を小さくするためには同時

2軸延伸することが好ましい。

加熱温度は、120℃以下であることが必要で、好ましくは80～120℃である。加熱温度が120℃を超える場合は、ゲル状成形物が溶解するために延伸できない。又、加熱温度が80℃未満の場合は、ゲル状成形物の軟化が不十分で延伸において破膜し易く高倍率の延伸ができず、本発明の目的とする空孔率が高く、膜厚が薄く透過性に優れた限外濾過膜に適するポリエチレン微多孔膜が得難くなる。

また、延伸倍率は、原反の厚さによつて異なるが、1軸方向で少くとも2倍以上、好ましくは5～20倍、面倍率で10倍以上、好ましくは25～400倍である。面倍率が10倍未満では延伸が不十分で空孔率の大きい薄膜が得られないために好ましくない。一方、面倍率が400倍を超えると延伸装置、延伸操作などの点で制約が生じるために好ましくない。

延伸後の微多孔膜は、前記の易揮発性溶剤に浸漬して残留する溶媒を抽出除去した後溶剤を

コール等の親水性化合物を含浸させる方法等があげられる。

#### 実施例

以下に本発明の実施例を示すが、本発明はそれによつて限定されるものではない。なお、実施例における試験方法は次の通りである。

- (1) 膜厚：膜断面を走査型電子顕微鏡により測定。
- (2) 破断強度：短冊状試験片の15mm巾の破断荷重をASTM D882に準拠して測定。
- (3) 純水透過速度：膜を平膜モジュールに組み込み、蒸留水/エタノール混合液(50/50容積比)で通水親水化処理を行い蒸留水で十分に洗浄した後、380mmHgの水圧をかけたときの濾液の透過量を測定した。
- (4)  $\gamma$ -グロブリン阻止率：上記(3)で記載したモジュールを用いて、380mmHgの差圧下で0.05重量%の $\gamma$ -グロブリン(シグマ社製、分子量156000)生理的食塩水溶液を循環させたときに、濾液中に含まれる $\gamma$ -グロ

ブリン濃度を280 $\mu$ mでの吸光度測定から求めることによつて、次式から計算されるものである。

$$\gamma\text{-グロブリン阻止率} = \left\{ 1 - \left( \frac{\text{濾液中の}\gamma\text{-グロブリン濃度}}{\text{原液中の}\gamma\text{-グロブリン濃度}} \right) \right\} \times 100$$

#### 実施例1

重量平均分子量( $\overline{M}_w$ ) $2 \times 10^6$ のポリエチレン4.0重量%を含む流動パラフィン(64cst/40℃)混合液100重量部に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.125重量部とテトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]メタン0.25重量部との酸化防止剤を加えて混合した。この混合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200℃迄加熱して90分間攪拌して均一な溶液を得た。

この溶液を加熱した金型に充填し、15℃迄急冷して厚さ4mmのゲル状シートを成形した。このゲル状シートを塩化メチレン中に浸漬した

後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、流動パラフィン量が82.9重量%の原反シートを得た。

得られた原反シートを2軸延伸機にセットし、温度118℃、速度30cm/分、倍率10×10の条件で同時2軸延伸を行つた。得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去し乾燥した後、120℃で熱セットを行いポリエチレン微多孔膜を得た。その特性を表-1に示した。

#### 実施例2～7

実施例1において成形したゲル状シートを表-1に示す各条件で製膜した以外は実施例1と同様にしてポリエチレン微多孔膜を得た。この特性を表-1に併記した。

#### 比較例1～3

実施例1において成形したゲル状シートを、表-1に示す各条件とした以外は実施例1と同様にして製膜を行つた。得られたポリエチレン微多孔膜の特性を表-1に併記した。延伸温度

が120℃を超える場合は溶断して製膜できず(比較例1)、又ゲル状シート中の溶媒量が80重量%以下では $\gamma$ -グロブリンの阻止率が50未満(比較例2、3)であつた。

表 - 1

	ゲルシート中の溶媒量(%)	延伸温度(℃)	延伸倍率MD×TD	膜厚(μm)	破断強度(Kg)	純水透過速度(L/m <sup>2</sup> ・hr・atm)	$\gamma$ -グロブリン阻止率(%)
実施例1	82.9	118	10×10	4	1.24	957	68.8
2	80.6	119	10×10	6	2.45	1120	51.2
3	87.4	117	10×10	3	1.34	480	99.4
4	92.1	110	10×10	4	1.36	246	100
5	84.0	117	10×10	3	1.15	513	94.5
6	86.4	115	10×10	3	1.56	283	96.9
7	80.7	100	7×7	10	1.43	110	99.8
比較例1	85.0	123	溶断	—	—	—	—
2	77.8	123	10×10	4	1.58	1635	21.4
3	74.6	124	10×10	4	1.64	1089	18.2